

Ю. В. БОКШИЦ, Н. Ю. БРЕЖНЕВА, Г. П. ШЕВЧЕНКО

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ $YAl_3(BO_3)_4$, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Изучено влияние типа осадителя, а также природы и количества активатора на спектрально-люминесцентные свойства нанодисперсных порошков $YAl_3(BO_3)_4 : Dy (Pr, Ce)$, полученных коллоидно-химическим способом. Показано, что сформированные порошки имеют спектры люминесценции и ее возбуждения, идентичные полученным для тех же образцов при твердофазном синтезе. Установлено, что при увеличении содержания иона-активатора в образцах $YAl_3(BO_3)_4 : Dy$ и $YAl_3(BO_3)_4 : Ce$ до 10–12 ат. % не наблюдается концентрационного тушения люминесценции ионов РЗЭ. Это указывает на перспективность коллоидно-химического синтеза, как более простого и экономически выгодного по сравнению с твердофазным, для получения алюмобората иттрия в качестве матрицы для РЗЭ.

Ключевые слова: алюмоборат иттрия; редкоземельный ион; активатор; празеодим; церий; диспрозий; осадитель; совместно осажденные гидроксиды; спектры люминесценции и ее возбуждения.

In this paper, the effect of the type of precipitant, the nature and amount of the activator on the spectral-luminescent properties of $YAl_3(BO_3)_4 : Dy (Pr, Ce)$ nanopowders obtained from colloidal chemical method was investigated. It was shown that the formed powders have the spectra of luminescence and its excitation identical to the same samples obtained from solid-phase synthesis. It was found that by increasing the content of the ion activator in the samples $YAl_3(BO_3)_4 : Dy$ and $YAl_3(BO_3)_4 : Ce$ to 10–12 at. % concentration quenching of the luminescence of rare-earth ions is not observed. This indicates the promising colloidal chemical synthesis as a simpler and more economically advantageous method than solid-phase synthesis for obtaining yttrium aluminum borate as template for rare-earth elements.

Key words: yttrium aluminum borate; rare-earth ion; activator; praseodymium; cerium; dysprosium; precipitant; coprecipitated hydroxides; spectra of luminescence and its excitation.

Семейство алюмоборатов редкоземельных элементов (РЗЭ) $(RAl_3(BO_3)_4)$ вызывает значительный интерес вследствие сочетания ярко выраженных люминесцентных и нелинейно-оптических свойств, обеспечивающих режим самоудвоения частоты лазерной генерации за счет их нецентросимметричной структуры, изоструктурной природному минералу хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$. Указанные свойства в совокупности с химической стойкостью, механической прочностью, технологичностью обработки делают алюмобораты РЗЭ одними из наиболее перспективных для создания малогабаритных полифункциональных лазеров [1–3]. Эти кристаллы демонстрируют аномально низкое концентрационное тушение люминесценции, что обусловлено рекордно большим расстоянием между ближайшими редкоземельными ионами (5–6 Å).

Особое внимание привлекают кристаллы иттрий-алюминиевого бората $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB), характеризующиеся оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн от 1400 см^{-1} до $50\,000\text{ см}^{-1}$ [4, 5]. Кроме того, они обладают самым высоким нелинейным оптическим коэффициентом среди кристаллов с хантитоподобной структурой [4]. Ион Y^{3+} может быть легко заменен ионами редкоземельных металлов, такими как Dy^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} и др. [6]. Так, частичная замена (до 80 %) ионов Y^{3+} на Nd^{3+} не вызывает структурных изменений YAB, кроме увеличения постоянных решетки [7]. Образец YAB : Nd^{3+} является отличным материалом для преобразования инфракрасного излучения в видимое [8]. На фоне многообразия разработанных лазеров инфракрасного (ИК) диапазона спектра выбор твердотельных лазеров, излучающих в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях, весьма ограничен. Материалами для получения таких лазеров могут служить кристаллы YAB : Ce^{3+} , используемые в детекторах или сцинтилляторах [9]. Кристаллы YAB : Dy^{3+} могут иметь практическое значение при производстве белых светодиодов (W-LED) – твердотельных источников света нового поколения [10].

Существенным недостатком соединений $LnAl_3(BO_3)_4$ является инконгруэнтный характер плавления и склонность расплава к стеклованию, в связи с чем кристаллы можно выращивать только раствор-расплавным методом, причем скорости роста обычно не превышают 1 мм/сут.

Ранее [11] нами была разработана методика коллоидно-химического синтеза $LnAl_3(BO_3)_4$, основанная на соосаждении гидроксидов из водных растворов соответствующих неорганических солей, которая обеспечивает получение беспримесного нанокристаллического продукта с высокой степенью однородности и размерами кристаллитов около 100 нм.

Цель настоящей статьи – исследование спектрально-люминесцентных свойств нанодисперсных порошков $YAl_3(BO_3)_4$, полученных по разработанной методике и активированных редкоземельными ионами (Dy^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+}), в зависимости от природы и количества активатора.

Методика эксперимента

Ультрадисперсные порошки алюмобората иттрия, активированные церием, диспрозием и празеодимом, получали согласно [11] соосаждением гидроксосоединений металлов (далее – прекурсор) аммиаком из водных растворов соответствующих азотнокислых солей с его последующей термообработкой

на воздухе. Растворы азотнокислых солей иттрия и алюминия смешивали в соответствии со стехиометрией $Y_2O_3 : 3Al_2O_3 : 4B_2O_3$ и добавляли борную кислоту в 10 % избытке по отношению к стехиометрии. Полученный раствор перемешивали 1 ч на магнитной мешалке для гомогенного распределения компонентов и затем медленно вносили в раствор аммиака при интенсивном перемешивании.

Ионы активаторов РЗЭ добавляли в виде азотнокислых солей к смеси растворов нитратов алюминия и иттрия в необходимом количестве (из расчета 1,0 (Ce^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+}); 3,0 (Ce^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+}); 10 (Ce^{3+}) и 12 ат. % (Dy^{3+} , Pr^{3+}) по замещаемому иону Y^{3+}).

Для исследования влияния природы осадителя на спектрально-люминесцентные свойства $YAl_3(BO_3)_4$: РЗЭ были получены образцы $YAl_3(BO_3)_4$: Се (1 %) при использовании в качестве осадителя бикарбоната аммония. При этом борную кислоту вводили в суспензию прекурсора, поскольку опытным путем установлено, что при добавлении борной кислоты к растворам исходных нитратов фазы алюмобората иттрия не формируется, а в качестве продуктов образуются YBO_3 , $Al_{18}B_4O_{33}$, $Al_4B_2O_9$.

Полученные суспензии оставляли на сутки, затем отделяли осадки центрифугированием, промывали ацетоном или спиртом и высушивали на воздухе при 60–80 °С в течение суток. Образующиеся ксерогели подвергали термической обработке на воздухе в течение 2 ч при 600 °С для удаления из ксерогелей структурно связанной воды и продуктов реакции и в течение 2 ч при 1150 °С для формирования алюмобората иттрия.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Морфологию и размер частиц исследуемых образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборах LEO-1420. Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) записывались при температуре 298 К на спектрофлуориметре СДЛ-1.

Результаты эксперимента и их обсуждение

По данным РФА установлено, что все исследуемые образцы представляют собой фазу $YAl_3(BO_3)_4$ ромбоэдрической структуры, изоморфной структуре минерала хантита $CaMg_3(CO_3)_4$, примесные фазы отсутствуют.

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения образцов $YAl_3(BO_3)_4$: РЗЭ в зависимости от типа активатора и осадителя. Как видно из рис. 1, полученные образцы, независимо от типа и количества активатора при осаждении аммиаком, состоят из хорошо очерченных агрегатов плотноупакованных частиц, размер агрегатов 1–3 мкм (рис. 1, а–в). Образец, полученный при осаждении NH_4HCO_3 , состоит из рыхлых агрегатов с размерами составляющих их частиц до 100 нм (рис. 1, г).

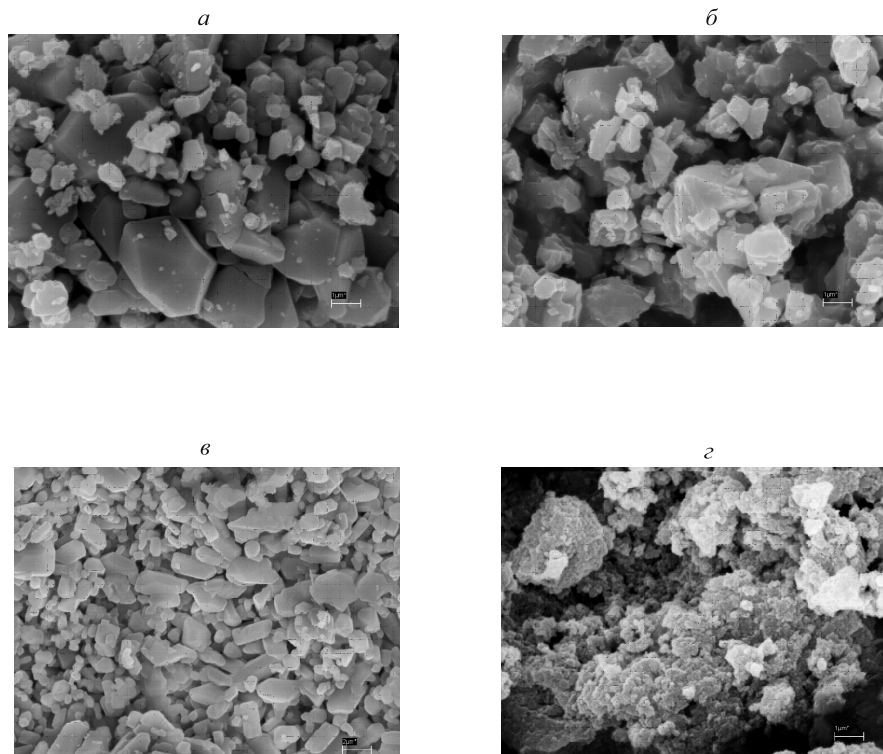


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов $YAl_3(BO_3)_4$: РЗЭ (1 ат. %), полученных при осаждении $NH_3 \cdot H_2O$ (а–в) и NH_4HCO_3 (г); РЗЭ : Dy (а), Pr (б), Се (в, г)

На рис. 2 представлены СВЛ и СЛ образцов YAB : Dy и YAB : Pr в зависимости от концентрации активатора.

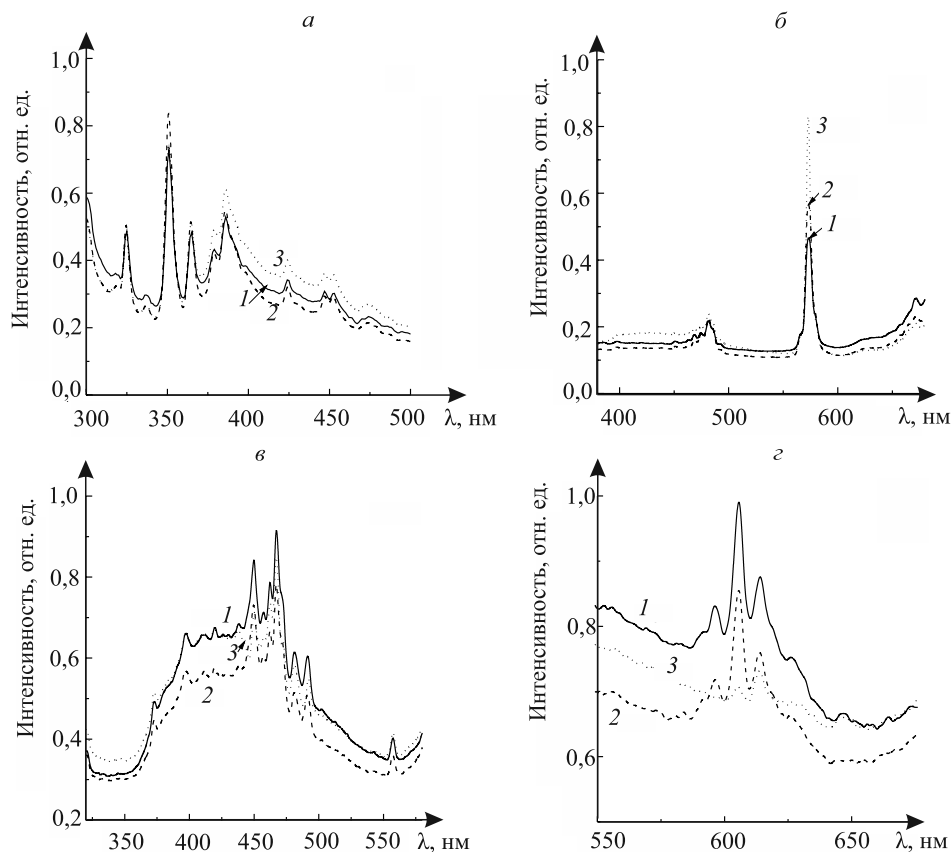


Рис. 2. СВЛ (а, в) и СЛ (б, г) образцов YAB : Dy (а, б) и YAB : Pr (в, г) с различной концентрацией активаторов, ат. %: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 12; $\lambda_{\text{возб}} = 352$ нм (б), 450 нм (г); $\lambda_{\text{пер}} = 576$ нм (а), 605 нм (в)

Образцы YAB : Dy. В СВЛ YAB : Dy (рис. 2, а) наблюдается восемь полос в области 326, 338, 352, 367, 387, 426, 453 и 475 нм, соответствующих собственным $f-f$ переходам иона Dy^{3+} из основного $^6\text{H}_{15/2}$ в возбужденные состояния $^6\text{P}_{3/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{F}_{9/2}$ соответственно [12]. При этом наибольшей интенсивностью обладает полоса с максимумом при 352 нм.

Спектры люминесценции YAB : Dy при $\lambda_{\text{возб}} = 352$ нм (рис. 2, б) представлены интенсивными полосами в области 486 нм (синяя) и 576 нм (желтая), а также слабой полосой 666 нм (красная), соответствующими $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ переходам иона Dy^{3+} соответственно. В дополнение к этим полосам излучения имеется также слабая полоса около 458 нм, характерная для $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ перехода. Интенсивность пиков возрастает с увеличением концентрации ионов диспрозия, т. е. концентрационного тушения люминесценции Dy^{3+} не наблюдается. Полученные данные хорошо согласуются с известными из литературы для образцов YAB : Dy, полученных при твердофазном синтезе [12].

Образцы YAB : Pr. Основная группа полос люминесценции ионов Pr^{3+} в YAB : Pr при $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм (рис. 2, в, г) связана с $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ переходом в Pr^{3+} . Максимальная полоса лежит в области 605 нм, остальные – 612, 617 и 626 нм. Более слабые полосы, наблюдаемые при 645 и 649 нм, характерны для $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ перехода в ионе празеодима.

Необходимо отметить, что с увеличением концентрации Pr^{3+} интенсивность полос, связанных с $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ переходом в Pr^{3+} , уменьшается, указывая на то, что концентрационное тушение из $^1\text{D}_2$ состояния присутствует даже при относительно низкой концентрации Pr^{3+} (3 %). Аналогичные результаты наблюдаются и при твердофазном получении YAB : Pr. Это концентрационное тушение может быть обусловлено миграцией энергии и кросс-релаксацией, которая, скорее всего, достигается следующим путем: $^1\text{D}_2 + ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4 + ^3\text{F}_4$ [13].

Образцы YAB : Ce. Рис. 3 демонстрирует спектрально-люминесцентные свойства образцов YAB : Ce (1 %) в зависимости от природы осадителя. Их СВЛ схожи и в исследуемом интервале представлены двумя интенсивными полосами в области 274 и 322 нм, соответствующими электродипольным $4f \rightarrow 5d$ переходам иона Ce^{3+} . В СЛ таких образцов при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм наблюдается широкая полоса с двойной структурой (350 и 370 нм), которая соответствует переходам

из состояния $5d^1$ в состояния $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$. Как видно из рис. 3, образцы, полученные при использовании в качестве осадителя раствора аммиака, характеризуются в 2,5 раза большей интенсивностью люминесценции по сравнению с образцами, полученными при использовании NH_4HCO_3 в качестве осадителя, что может быть связано с различной морфологией формирующихся образцов $\text{YAB} : \text{Ce}$ (см. рис. 1, в, г). Наблюдаемый эффект требует более детального исследования.

Экспериментально установлено, что люминесценция ионов Ce^{3+} (1–10 ат. %) в матрице алюмобората иттрия, как и ожидалось, не подвержена концентрационному тушению, так же как в случае системы $\text{YAB} : \text{Dy}$.

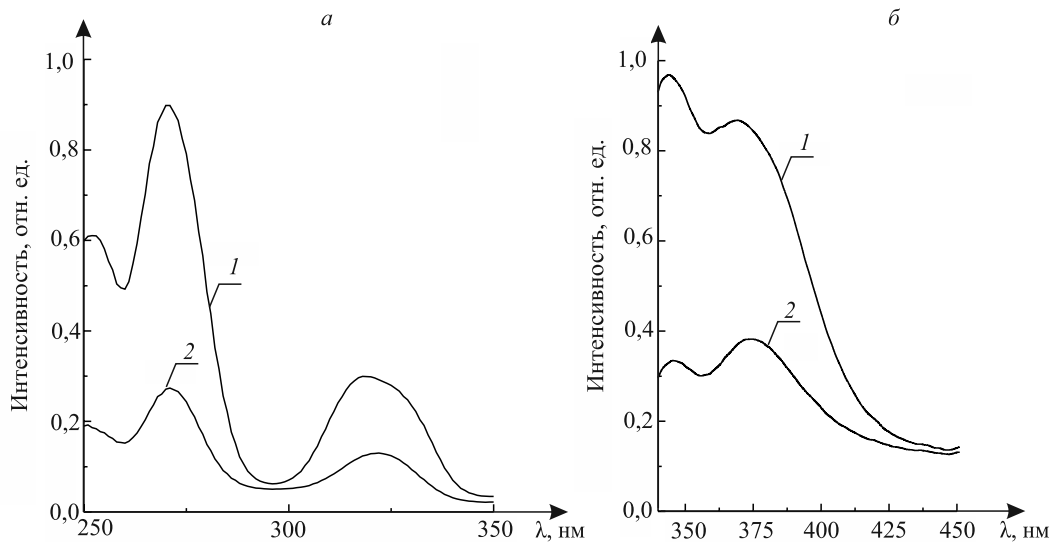


Рис. 3. СВЛ (а) и СЛ (б) образцов $\text{YAB} : \text{Ce}$ (1 ат. %), полученных при осаждении $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и NH_4HCO_3 (2), $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, $\lambda_{\text{рег}} = 370$ нм

Таким образом, в работе показано, что образцы $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 : \text{Dy}$ (Pr, Ce), полученные коллоидно-химическим способом, имеют СВЛ и СЛ, идентичные полученным для образцов того же состава при твердофазном синтезе. Установлено влияние условий синтеза (тип осадителя) на спектрально-люминесцентные свойства образцов. Показано, что при увеличении содержания иона-активатора в образцах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 : \text{Dy}$ и $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 : \text{Ce}$ до 10–12 ат. % не наблюдается концентрационного тушения люминесценции ионов РЗЭ. Это указывает на перспективность коллоидно-химического синтеза как более простого и экономически выгодного по сравнению с твердофазным для получения алюмобората иттрия в качестве матрицы для РЗЭ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Maia L. J. Q., Fick J., Bouchard C., Mastelaro V. R., Hernandez A. C., Ibanez A. Elaboration and optimization of (Y, Er) $\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ glassy planar waveguides through the sol-gel process // *Opt. Mat.* 2010. Vol. 32, № 3. P. 484–490.
2. Kaporulina E. B., Leonyuk N. I., Hansen D., Bray K. L. Flux growth and luminescence of Ho : $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and Pr $\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals // *J. Crystal Growth*. 1998. Vol. 191. P. 767–773.
3. Brenier A. Modelling of the NYAB self-doubling laser with focused Gaussian beams // *Opt. Commun.* 1997. Vol. 141. P. 221–228.
4. Wang P., Dawes J. M., Dekker P., Piper J. A. Highly efficient diode-pumped ytterbium-doped yttrium aluminum borate laser // *Opt. Commun.* 2000. Vol. 174. P. 467–470.
5. Mazzer M., Baraldi A., Buffagni E., Capelletti R., Beregi E., Foldvari I., Magnan N. Spectroscopic analysis of Pr^{3+} crystal-field transitions in $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Appl. Phys. B*. 2011. Vol. 104. P. 603–617.
6. Leonyuk N. I., Leonyuk L. I. Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals // *Prog. Crystal Growth Charact.* 1995. Vol. 31. P. 179–278.
7. Jung S. T., Choi D. Y., Chung S. J. Phase transition of neodymium yttrium aluminum borate with composition // *Mater. Res. Bull.* 1996. Vol. 31. P. 1021–1027.
8. Jaque D., Capmany J., Molero F., Duo Z. D., Garcia Sole J. Up-conversion luminescence in the Nd^{3+} : YAB self frequency doubling laser crystal // *Opt. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 211–217.
9. Watterich A., Aleskevych P., Borowiec M. T., Zayarnyuk T., Szymczak H., Beregi E., Kovacs L. Optical and magnetic spectroscopy of rare-earth-doped yttrium aluminium borate $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals // *J. of Phys.: Cond. Matter*. 2003. Vol. 15. P. 3323–3331.
10. Liu Y., Yang Z., Yu Q., Li X., Yang Y., Li P. Luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{LiB}_5\text{O}_{10} : \text{Dy}^{3+}$ phosphor // *Mat. Lett.* 2011. Vol. 65. P. 1956–1958.
11. Способ получения поликристаллического алюмобората иттрия со структурой хантита : пат. 16458 Респ. Беларусь, МПК С 09 К 11/80, С 09 К 11/63 / Г. Е. Малашкевич, Г. П. Шевченко, Г. В. Шишко ; заявитель Ин-т физики им. Б. И. Степанова

НАН Беларуси ; НИИ ФХП БГУ. № а 20101690 ; заявл. 25.11.10 ; рег. 25.06.12 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2012.

12. Lokeswara Reddya G. V., Rama Moorthya L., Jamalaiah B. C., Sasikala T. Preparation, structural and luminescent properties of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 : \text{Dy}^{3+}$ phosphor for white light-emission under UV excitation // *Ceramics Intern.* 2013. Vol. 39. P. 2675–2682.

13. Bartl M. H., Gatterer K., Cavalli E., Speghini A., Bettinelli M. Growth, optical spectroscopy and crystal field investigation of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals doped with tripositive praseodymium // *Spectrochimica Acta A.* 2001. Vol. 57. P. 1981–1990.

Поступила в редакцию 01.09.2014.

Юлия Валентиновна Бокшиц – кандидат химических наук, научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Надежда Юрьевна Брежнева – студентка 4-го курса химического факультета.

Гвидона Петровна Шевченко – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

УДК 544.169:544.7

ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС, А. С. МОЖЕЙКО, М. Н. НИЧИК, О. А. ИВАШКЕВИЧ

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИОНА 1-КАРБОКСИМЕТИЛ-5-МЕРКАПТОТЕТРАЗОЛИЯ С МАЛЫМИ КЛАСТЕРАМИ СЕРЕБРА

Методом теории функционала плотности DFT проведено теоретическое исследование геометрических и энергетических характеристик кластеров Ag_4 и Ag_6 , стабилизированных анионами 1-карбоксиметил-5-меркаптотетразолия (КМТ) в водной среде. Показано, что устойчивость частиц серебра, стабилизированных КМТ, определяется не только расположением молекул лиганда относительно кластера, но и характером взаимодействия между молекулами КМТ в оболочке вокруг кластера. Выявлены два основных типа взаимодействия между лигандами. Первый приводит к образованию на поверхности серебра димеров КМТ, где карбоксильные группы соседних молекул образуют друг с другом две водородные связи. Второй соответствует цепочкам из КМТ на поверхности частицы серебра. В данном случае карбоксильная группа одной молекулы КМТ образует водородную связь с атомом азота N3 цикла другой молекулы. Показано, что второй тип взаимодействий является наиболее предпочтительным для наночастиц серебра. Установлено, что наиболее устойчивым структурам соответствует такая ориентация КМТ относительно частицы серебра, при которой атомы серебра находятся в областях минимумов молекулярного электростатического потенциала лиганда.

Ключевые слова: кластеры серебра; DFT; частицы в оболочке.

Theoretical investigation of geometry and energetic characteristics of clusters Ag_4 and Ag_6 stabilized by anions of 1-carboxymethyl-5-mercaptotetrazolium (CMT) in water solution has been carried out within Density Functional Theory. It is shown that the stability of silver particles stabilized by the CMT, is determined not only the location of ligand molecules respect to the cluster, but also the nature of the interaction between the molecules of the CMT in the shell around the cluster. Two main types of interaction between the ligands have been found. The first leads to the formation on the silver surface dimers of CMT where carboxyl groups of neighboring molecules form two hydrogen bonds with each other. The second one corresponds to the chains of CMT on the surface of silver particle. In this case, the carboxyl group of one molecule of CMT forms a hydrogen bond with the nitrogen atom N3 of another molecule. It has been shown that the second type of the interaction is the most preferable in the case of silver nanoparticles. It has been found that the most stable structures are characterized by the orientation of the CMT relatively silver particle, in which the silver atoms located in the minima of molecular electrostatic potential of ligand.

Key words: silver clusters; DFT; particles in shell.

Значимое место среди объектов нанохимии занимают ультрадисперсные металлы, прежде всего химически наиболее стабильные благородные металлы и наноструктуры на их основе, что обусловлено их необычными оптическими, фотофизическими, каталитическими и другими свойствами [1]. Наночастицы металлов, полученные методами коллоидной химии, представляют собой ядро, окруженное молекулами стабилизатора (лиганда, поверхностно-активного вещества), которые связываются с поверхностью наночастицы при ее образовании. К настоящему времени разработаны методы синтеза и стабилизации наночастиц металлов с применением широкого круга лигандов. Наибольшие успехи достигнуты при использовании органических соединений, содержащих алкильную цепь с концевыми функциональными группами, такими как $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ [2, 3]. Существенным недостатком использования таких лигандов является снижение электропроводности и каталитической активности синтезированных частиц, обусловленное диэлектрическими свойствами лигандов и пассивированием ими поверхности наночастиц. Недавно нами впервые показано, что в качестве стабилизаторов в синтезе наночастиц сульфида кадмия, серебра, золота и других благородных металлов могут быть использованы 1-монозамещенные-5-меркаптотетразолы [4–7]. При этом обнаружено, что благодаря специфическим свойствам данные лиганды могут быть удалены с поверхности наночастиц путем термоллиза при относительно низких температурах.